

# PIEZOELECTRIC MATERIAL

**Patent number:** JP59108380 (A)  
**Publication date:** 1984-06-22  
**Inventor(s):** KITAMURA NAOYA  
**Applicant(s):** JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD  
**Classification:**  
- international: C04B35/46; C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18; C04B35/46; C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18; (IPC1-7): C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18  
- european:  
**Application number:** JP19820219883 19821214  
**Priority number(s):** JP19820219883 19821214

## Abstract of JP 59108380 (A)

**PURPOSE:** To produce the titled material easily polarized with low and minute porosity applicable in the high frequency region by a method wherein the composition thereof is specified by major component of Pb, TiO<sub>3</sub> containing La, Bi, Nb with MnO<sub>2</sub> added thereto. **CONSTITUTION:** The titled material is composed of Pb, TiO<sub>3</sub> as major component containing La, Bi, Nb with MnO<sub>2</sub> added thereto to be represented by the composition expression as formula 1. Where: the values of x, y, z are respectively assumed to be x=0.01-0.10, y=0.02-0.10, z=0.1-0.5. For example, PbO, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> are weighed into specified composition ratio to be mixed evenly as the material.; The material is calcined and after being milled by a ball mill etc., the resultant powder with a bit of binder such as water or polyvinylalcohol etc. added thereto is made even by passing it through a sieve to bake the green compact formed by the pressure of 0.5-1.0ton/cm<sup>2</sup>; producing a piezoelectric ceramics by means of polarization.

JP 59108380 A  
1984-06-22  
KITAMURA NAOYA  
JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD  
C04B35/46; C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18; C04B35/46; C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18; (IPC1-7): C04B35/49; H01B3/12; H01L41/18  
JP19820219883 19821214  
JP19820219883 19821214

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—108380

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 L 41/18  
C 04 B 35/49  
H 01 B 3/12

識別記号  
1 0 1

庁内整理番号  
D 7131—5 F  
6375—4 G  
6843—5 E

⑭ 公開 昭和59年(1984) 6 月22日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 圧電体材料

⑯ 出 願 人 日本電池株式会社  
場町 1 番地日本電池株式会社内  
日本電池株式会社  
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬  
場町 1 番地

⑰ 特 願 昭57—219883

⑱ 出 願 昭57(1982)12月14日

⑲ 発 明 者 北村直也  
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬

⑳ 代 理 人 弁理士 鈴木彬

明 細 書

1. 発明の名称

圧電体材料

2. 特許請求の範囲

チタン酸鉛 (pbTiO<sub>3</sub>) を主成分とし、ランタン (La)、ビスマス (Bi)、ニオブ (Nb) を含有せしめ、二酸化マンガン (MnO<sub>2</sub>) を添加した圧電体材料において、その組成式を

$$(Pb_{1-y}La_{2/3y})(Bi_{1/2}Nb_{1/2})_xTi_{1-x}O_3+z電量\%MnO_2$$

で表わしたとき、x, y, z の値を、x = 0.01~0.10, y = 0.02~0.10, z = 0.1~0.5 としたことを特徴とする圧電体材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、圧電体材料に係り、さらに詳しくは、チタン酸鉛 (PbTiO<sub>3</sub>) を主成分とする圧電体材料の改良に関するものである。

従来圧電体材料として、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等の各種添加物を加えて圧電特性を改良したものや、Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> に複合ペロブスカイトを固溶させた三成分系圧電体材料などが開発され

ており、超音波振動素子、セラミックフィルタ—用素子、圧力センサー用素子等広い分野で利用されている。

しかしながら、これら Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 系圧電体材料は本質的に誘電率が1000程度と大きく、高周波で使用する場合、素子の入出力インピーダンスが低下して外部共振回路とのインピーダンス整合がとりにくくなるという障害が生ずる。また Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> 系圧電体材料は厚み振動の結合係数 K<sub>t</sub> と、拡がり振動の結合係数 K<sub>p</sub> とがほぼ同じ程度の値を持つため、高周波において厚み振動を利用しようとする、と、拡がり振動のオーバーートンによる振動のスプリアスが発生するという不都合が生ずる。

これに対して PbTiO<sub>3</sub> は誘電率が200程度と小さいため高周波領域においてインピーダンス整合がとりやすく、さらには厚み振動結合係数 K<sub>t</sub> が拡がり振動結合係数 K<sub>p</sub> に比べて大きい、高周波においてスプリアスが発生しにくいという特徴がある。しかしながら、PbTiO<sub>3</sub> は焼結性に難

特開昭59-108380 (2)

点があり緻密な焼結体を得られず、さらには分極条件も 200℃以上の温度で 100 KV/cm 以上の電界印加が必要と非常に厳しいために実用化には困難があった。

本発明の目的は前述の PbTiO<sub>3</sub> のもつ欠点を改善し、高周波領域での用途に適し、さらには、従来のものに比較して気孔率が小さく非常に緻密であり、かつ分極操作も容易な PbTiO<sub>3</sub> 系圧電体材料を提供することにある。

本発明に係る圧電体材料は、PbTiO<sub>3</sub> を主成分として、それにランタン (La)、ビスマス (Bi)、ニオブ (Nb) を含有せしめ、二酸化マンガン (MnO<sub>2</sub>) を少量添加することを特徴とする PbTiO<sub>3</sub> 系圧電体材料である。La, Bi, Nb を含有させるにあたっては、そのイオン半径を考慮し、La は PbTiO<sub>3</sub> の Pb と置換し、Bi と Nb は PbTiO<sub>3</sub> の Ti と置換すると考え、また原子価については、La が 3 価、Bi が 3 価、Nb が 5 価として、本発明の圧電体材料の組成式を  $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 + z\text{MnO}_2$  として材質を合成した。

- 3 -

以下、本発明について詳しく説明する。

本発明の圧電体材料は通常の粉末冶金的手法によって製造ができる。即ち、原料としては、PbO, TiO<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> の酸化物を所定の組成割合に正確に秤量し、これらをボールミル等によって均一に混合したものを用いる。

例えば、後述の第 1 表中の試料 No. 7 の組成について配合割合を説明すると、原料全体の重量を 100 として PbO, TiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> をそれぞれ 68.7, 25.1, 2.53, 1.92, 1.75 の重量比で正確に秤量して配合し、それに 0.2 重量% の MnO<sub>2</sub> を加えたものをボールミル等によって均一に混合したものを用いる。

尚原料は特に酸化物に限られるものではなく、焼成、加熱によって酸化物にかわる化合物、例えば水酸化物、炭酸塩、シロウ酸塩等であってもよい。次に前記原料を高純度アルミナするつば中にて 800 ~ 900℃の温度で仮焼し、さらにボールミル等によって粉砕した後、得られた粉末に水あるいはポリビニルアルコール等のバインダーを少量添加し

- 4 -

た後、篩を通して顆粒し、0.5 ~ 1.0 ton/cm<sup>2</sup> の圧力で成形し圧粉体とする。この圧粉体をアルミナするつばに密封装填し、電気炉中にて 1180 ~ 1250℃程度の温度で焼成し緻密化する。

焼成温度での保持は、通常 0.5 ~ 2 時間程度で十分である。こうして得られた焼成物を 100 ~ 160℃のシリコン油中にて、40 ~ 60 KV/mm の電圧で分極処理を施し、製品とする。

このようにして組成式  $\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y(\text{Bi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3$  の X 及び Y を種々値に変え、且つこれに MnO<sub>2</sub> を z 重量% 添加含有させたものを試作し、得られた試料について日本電子材料工業会標準規格 EMAN - 6001 及び同 6003 に記載された方法に従い広がり振動の結合係数 Kp、厚み振動の結合係数 Kt 等の圧電特性及び機械的品質係数 Qm を測定した。また浮力法によって焼成体密度、気孔率等を求めた。さらに 1 KHz の交流ブリッジを用いて誘電率を測定した。それらの測定結果について第 1 表に示す。(尚、表中において試料 No. に [附] 印を付したものは本発明の実施例である。)

- 5 -

第 1 表

試料 No.	組成式 $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 + z\text{MnO}_2$			焼成温度 (°C)	焼成体密度 (g/cm <sup>3</sup> )	気孔率 (%)	誘電率 (20°C)	圧電特性		機械的品質係数 Qm
	x	y	z (重量%)					Kp	Kt	
1	0.02	0	0.1	1200	7.72	3.0	180	0.01	0.10	800
2	0.05	0	0.1	1200	7.88	1.0	260	0.02	0.18	880
3	0	0.05	0.1	1200	7.80	1.80	380	0.03	0.33	730
4	0.005	0.07	0.1	1180	7.82	1.50	200	0.01	0.25	700
5 <sup>附</sup>	0.01	0.07	0.1	1180	7.48	6.5	210	0.08	0.42	1030
6 <sup>附</sup>	0.05	0.07	0.1	1150	7.45	6.0	260	0.11	0.45	1300
7 <sup>附</sup>	0.05	0.07	0.1	1200	7.55	2.0	250	0.12	0.43	1200
8 <sup>附</sup>	0.1	0.07	0.1	1210	7.53	1.5	260	0.12	0.48	1300
9	0.2	0.07	0.1	1220	7.59	1.5	280	0.19	0.85	1500
10	0.05	0.01	0.1	1200	7.50	6.5	210	0.03	0.15	800
11 <sup>附</sup>	0.05	0.02	0.1	1180	7.53	6.0	220	0.07	0.41	900
12 <sup>附</sup>	0.05	0.10	0.1	1210	7.82	1.5	270	0.12	0.44	1200
13	0.05	0.20	0.1	1200	7.80	1.5	440	0.14	0.40	1300
14	0.05	0.07	0.05	1200	7.49	13.5	240	0.07	0.37	750
15 <sup>附</sup>	0.05	0.07	0.5	1200	7.53	1.5	270	0.18	0.44	1600
16	0.05	0.07	1.0	1200	7.45	18.5	330	0.09	0.18	900

- 6 -

## 特開昭59-108380 (3)

第1表より明らかな如く、試料12は $\text{PbTiO}_3$ にBi, Nbを置換含有させた場合でありBi, Nbの含有により気孔率の小さい緻密な磁器が得られるが、圧電性能が悪い。

試料3は $\text{PbTiO}_3$ にLaを置換含有させた例であり、Laの置換含有により、圧電性能の向上が認められたが、気孔率が大きく緻密なものが得られなかった。Bi, Nbの含有濃度については試料4より $X = 0.005$ の場合気孔率が大きく緻密な磁器が得られず、一方試料5より $X = 0.01$ の場合、気孔率が小さく緻密で圧電性能が良好な磁器が得られたことから、 $X$ は0.01以上とする必要があることが確かめられた。また試料9より $X = 0.2$ の場合緻密で圧電性能も比較的良好的な磁器が得られるが、この組成のものは、焼成後磁器を数周間放置しておく、磁器に割れが生じ、磁器の安定性に問題があり、一方、試料8で $X = 0.1$ の場合は、そのような問題がなかったので、 $X$ の値を0.1以下とすることが望ましい。

さらに、Laの含有濃度については試料10よ

- 7 -

試料6～8, 11, 12, 15により $\text{PbTiO}_3$ に $\text{Pb}(\text{Bi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ とLaを同時に適当な量だけ置換含有させ $\text{MnO}_2$ を添加することによって、気孔率が小さく緻密で、しかも圧電性能の優れた磁器が得られることがわかる。さらには試料6, 7より本発明の圧電材料は1150～1200℃という比較的広い焼結温度範囲をもち、従来の $\text{PbTiO}_3$ の焼成温度範囲が非常に狭く、焼結が困難であるのに較べて磁器を製造する上で有利であることがわかる。

以上の実験結果より本発明においては、組成式を $(\text{Pb}_{1-y}\text{La}_y)(\text{Bi}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{Ti}_{1-x}\text{O}_3 + Z$ 電極劣 $\text{MnO}_2$ と表わしたときに、TiのBi, Nbによる置換含有量 $X$ を0.01～0.1にまたPbのLaによる置換含有量 $Y$ を0.02～0.10に、 $\text{MnO}_2$ の添加量 $Z$ 電極劣を0.1～0.5に限定した。

即ち、上記組成において、 $X < 0.01$ では焼結性が悪く、緻密な磁器が得られず、また $X > 0.1$ では焼結体の機械的強度が低下し、焼結体に割れが生じやすくなり、機械的な加工に耐えられなくなるからである。

- 9 -

り、 $Y = 0.01$ の場合、圧電性能の向上がほとんど見られず、一方試料11より、 $Y = 0.02$ の場合、十分な圧電性能を有する磁器が得られたので、 $Y$ の値は0.02以上とした。また試料18より $Y = 0.2$ の場合、誘電率が高く、共振波においてインピーダンスの整合がし易いという $\text{PbTiO}_3$ の利点を十分に生かすことができず、一方、試料12より $Y = 0.1$ の場合はそのようなことがなかったことから $Y$ の値として0.1を超えるものは望ましくないことが確かめられた。

$\text{MnO}_2$ の添加量については、試料14より $Z = 0.05$ の場合気孔率が大きく緻密な磁器が得られず、一方、試料7より $Z = 0.1$ の場合は、気孔率が小さく緻密で、圧電性能が良好な磁器が得られたことから、 $Z$ は0.1以上とする必要があることが確かめられた。また試料16より $Z = 1.0$ の場合気孔率が大きく、圧電性能も悪い磁器しか得られず、一方、試料16より $Z = 0.5$ では緻密で圧電性能が良好な磁器が得られたので $Z$ の値として0.5以下とすることが望ましい。

- 8 -

またPbのLaによる置換量 $Y$ を0.02～0.10と限定したのは0.02より少なくてもは材料の圧電性能の向上があまりみられず、 $\text{PbTiO}_3$ 圧電体材料の分極を容易にするという置換の効果が見られないからであり、0.2以上に置換すると誘電率が高くなるとともに、温度安定性が悪くなるという傾向があらわれるからである。

$\text{MnO}_2$ の添加量 $Z$ 電極劣を0.1～0.5と限定したのは0.1より少ない範囲及び1.0以上の範囲では緻密で圧電性能の良好な磁器が得にくいからである。

本発明により次に記載するような効果を得ることが出来る。

第1に従来 $\text{PbTiO}_3$ 単独では焼結性が悪く、実用に耐える磁器を得ることが困難であったが、本発明の材料組成により、焼結温度範囲が広くなり、磁器の焼結を容易ならしめられる。このため非常に緻密で機械的にも強固な $\text{PbTiO}_3$ 系圧電体材料が得られる。

第2に従来 $\text{PbTiO}_3$ 単独では、分極が非常に困

- 10 -

特開昭59-108380 (4)

難であつたが、本発明の材料組成により分極を容易にすることができる。

即ち、従来の  $PbTiO_3$  を分極するには、100℃以上の温度で100 KV/cm以上の電界印加が必要であつたが、本発明による圧電体材料では100～160℃、40～60 KV/cmという穏和された分極条件で充分である。そのため誘電率が低く、さらには厚み振動の結合係数 $K_t$ が振動の結合係数 $K_p$ に較べて大きいというような、 $PbTiO_3$ の特徴を容易に、かつ十分に引き出すことができる。

以上述べた如く本発明によれば緻密で機械的な加工に充分耐え得るだけの強度をもつ焼結体が、通常の粉末冶金的手法で容易に製造できる、またこの圧電体材料は厚み振動の結合係数 $K_t$ が振動の結合係数 $K_p$ に較べて大きいため、高周波においてスプリアスが発生しにくく、さらには誘電率が低いため、高周波においてインピーダンスの整合がしやすいという利点があり、高周波での応用、例えば高周波フィルター、高周波共振子等に特に有用である。

— 11 —